

POWERED BY **Dialog**

Charge-generating material - comprises linear polymer with side chains contg. rhodanine deriv. gps.

Patent Assignee: MITA IND CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 1156752	A	19890620	JP 87316462	A	19871214	198930	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 87316462 A (19871214)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 1156752	A		7		

Abstract:

JP 1156752 A

The material has a rhodanine deriv. of formula (I) contained in the side chain of a linear polymer, where R, is 1-6C alkyl or OH. The material is obtd. by reacting a linear polymer (having a reactive gp. in a side chain) with a rhodanine deriv. of formula (II), where B is reactive gp. C is bivalent gp; R1 is 1-6 alkyl or OH, and p is 0 or 1.

USE/ADVANTAGE - Used for electronic photography. Product generates a carrier by visible light and has good film-forming ability.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2002 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7952636

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-156752

⑤ Int. Cl.⁴

G 03 G

5/07
5/06

識別記号

1 0 1
3 3 0

庁内整理番号

7381-2H
7381-2H

④ 公開 平成1年(1989)6月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電荷発生材料およびその製法

⑮ 特 願 昭62-316462

⑯ 出 願 昭62(1987)12月14日

⑰ 発 明 者 西 口 年 彦 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑱ 発 明 者 早 田 浩 美 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

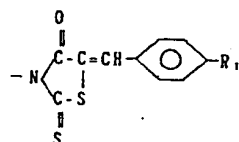
明細書

1. 発明の名称

電荷発生材料およびその製法

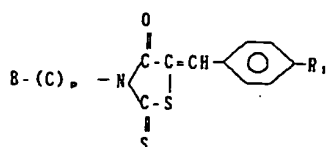
2. 特許請求の範囲

(1) 鎖状高分子の側鎖に下記一般式



(式中 R₁ は炭素数 1～6 の低級アルキル基、水酸基を示す) を有するローダニン誘導体を具備した電荷発生材料。

(2) 反応性置換基を側鎖に有した鎖状高分子と下記構造式



(式中 B は反応性を有する置換基、C は 2 価の

有機基、R₁ は炭素数 1～6 の低級アルキル基、水酸基、P は 0 または 1 を示す) を有するローダニン誘導体とを反応させることを特徴とする電荷発生材料の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真感光体などに用いる電荷発生材料、とくに可視光でキャリアを生成するとともに成膜性に優れた電荷発生材料およびその製法に関する。

(従来技術)

有機光導電性化合物を用いた実用的なデバイスとしては電子写真感光体がある。このような有機光導電性化合物のうち、ポリビニルカルbazool (PVCz) 等の高分子系の光導電性物質は成膜性が高く、電子写真感光体のように広面積を必要とするデバイスに適している。しかし、これらの高分子系の物質は、いずれも主鎖または側鎖に大きな芳香環や複素環を有しており、π電子系の連なりを利用して紫外光の吸収で励起された励起子

の解離によって生じたキャリアが移動して光導電性が得られるものである。可視光領域ではキャリアの発生効率が低く、そのため電荷輸送材料として利用されるか、あるいは有機顔料、染料など可視光に感度を有する物質とともに利用されることが多い。また、ヒドラゾン誘導体等の低分子系の光導電性物質は電気伝導性は高いが可視光領域のキャリア発生効率は高分子系と同様に低く、また成膜性にやや劣るため、樹脂や前述の増感剤とともに電荷輸送材料として用いられている。一方、可視光領域に吸収域を有しキャリアの発生効率の高い物質として有機顔料、染料がある。これらの物質は電気伝導性、成膜性がほとんど無いため電荷発生材料として樹脂に分散させたり、前述の電荷輸送材料に分散させたりして用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

前述したように、光導電性高分子は可視光に対して導電性を示さず、またヒドラゾン誘導体等の低分子導電性化合物はキャリアを発生しないため

る。

さらに、側鎖に反応性置換基を有する高分子化合物と、反応性置換基を有するローダニン誘導体とを反応させ、鎖状高分子の側鎖にローダニン誘導体を結合させることを特徴とする電荷発生材料の製法が提供される。

(作用)

本発明の可視光でキャリアを発生させる重合体は、分子鎖にローダニン環とローダニン環の5位にベンジリデン基を有する。上記重合体はローダニン環部が電子受容体、ベンジリデン部が電子供与体と考えられ、可視光により分子内電荷移動型錯体を形成する。つまり、基底状態の電子供与体に非局在化していた π 電子が基「 $\text{C}=\text{CH}-$ 」を通じて電子受容体の空軌道に遷移する際に光エネルギーを吸収して発色する。光キャリアは、この光励起により発生する。

このように光キャリアを発生させる本発明の電荷発生材料は、それ自身で成膜性や透光性に優れた重合体となっている。それゆえ、この電荷発生

電子写真感光体として用いる場合には単独で使うことができず可視光に感光性や増感性を有する染料、顔料の添加が必要である。従ってこれらの方法はいずれも顔料の結着樹脂中への分散が必要であるため、その分散方法、分散液安定性等に問題があった。

即ち、結着樹脂中に溶剤に不溶な顔料を均一に分散することは難しく、また、分散液の安定性に問題があるため塗布液の寿命が短くなる等の問題点があった。

さらに、顔料は凝集体であるために顔料製造工程の条件の差が作成する感光体の電子写真特性に大きく影響する。それを解決するための顔料の物性制御に技術的課題があった。

従って、本発明の目的は可視光でキャリアを生成するとともに、成膜性に優れた電荷発生材料およびその製法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明によれば鎖状高分子の側鎖にローダニン誘導体を具備した電荷発生材料が提供され

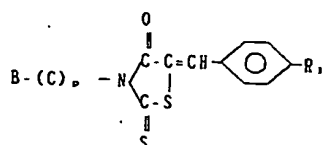
材料は例えば、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン誘導体のようなホール輸送材料を組み合わせるにより重合体で発生した光キャリアを重合体中に相溶させたホール輸送材料を通して移動可能なポリマー型の光導電性材料とすることができるものである。

この場合、光導電性材料そのものに顔料等を分散させていないので成膜性はもとより透光性並びに安定性に優れた光導電性材料となるのである。

(発明の好適態様)

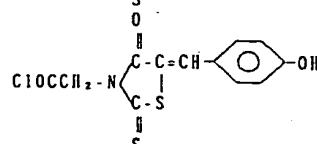
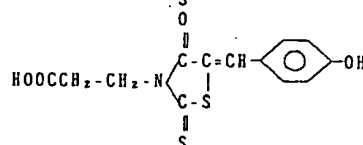
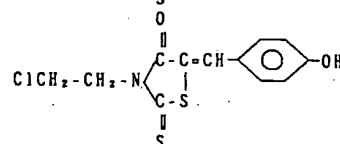
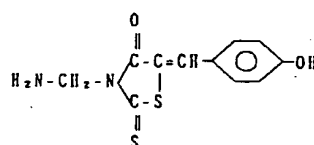
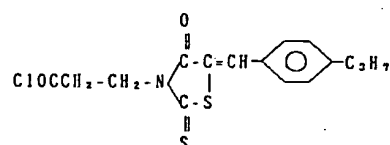
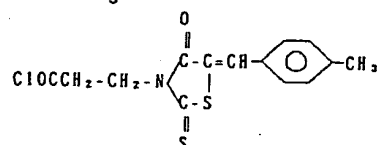
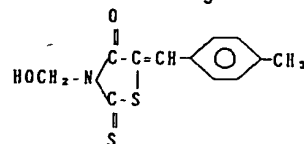
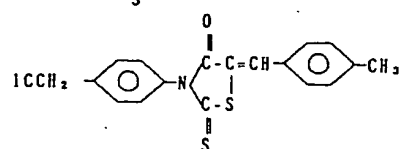
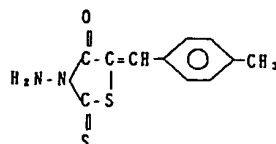
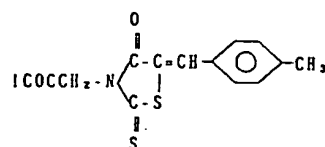
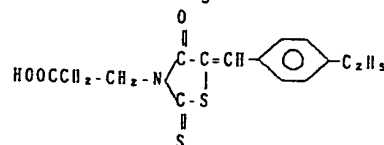
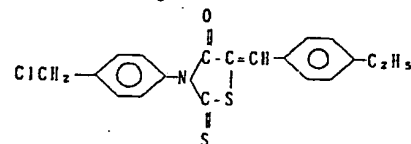
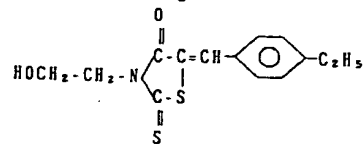
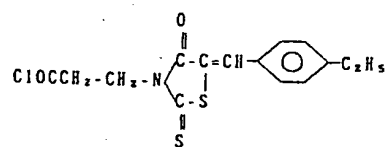
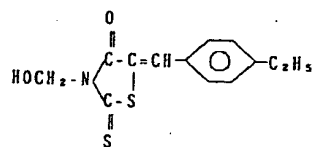
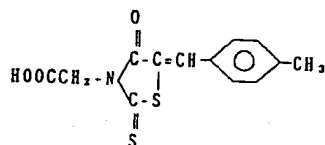
本発明の重合体としての電荷発生材料は、反応性置換基を有するローダニン誘導体と、反応性置換基を有する高分子化合物とを反応させ結合させることにより得られる。

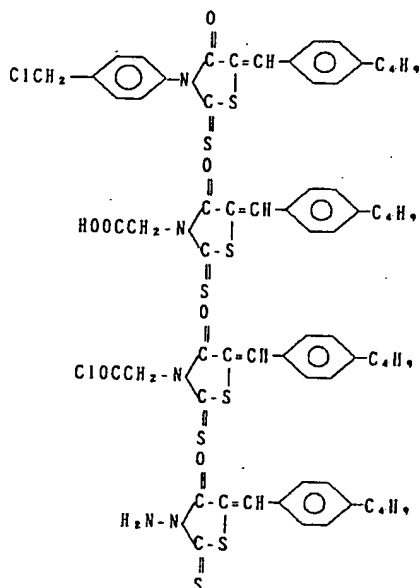
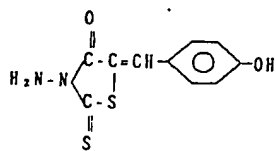
かかる重合体の成分であるローダニン誘導体は、下記一般式



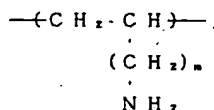
(式中 B は反応性を有する置換基、C は 2 価の有機基、R₁ は低級アルキル基、水酸基を示す) で表される。C は炭素数 4 以下のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、カルボニルオキシエチル、カルボニルオキシプロピレン基等のカルボニルオキシアルキレン基が例示される。R₁ には、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル基等の低級アルキル基が例示される。

具体的には、



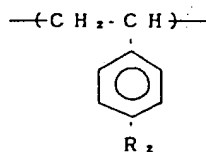


上記具体例に示すように反応性置換基 B として

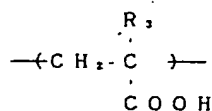


(式中 m は 0 ~ 3 の整数を示す) で表されるポリ
アリルアミン、

下記反復単位

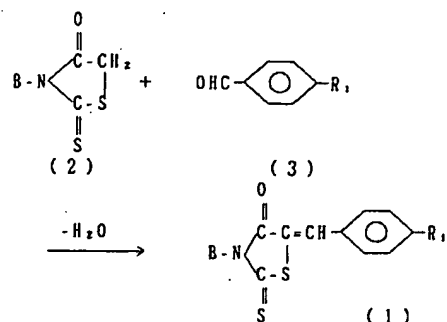


(式中 R₂ は -CH₂Cl、-NH₂、-SO₂Cl、-COOH を示す)
で表されるスチレン系重合体、
下記反復単位



は、-COOH、-CH₂Cl、-OH、-COCl、-NH₂ 等が例示され
る。

これらのローダニン誘導体は、種々の方法、例
えば下記反応式により合成することができる。

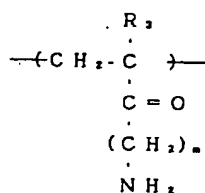
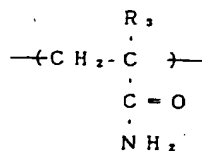


(式中 B 及び R₁ は前記と同じ)

すなわち、ローダニン誘導体は (2) で表され
る 3-置換ローダニンと、(3) で表される p-
置換ベンズアルデヒドを等モル反応させること
により得ることができる。

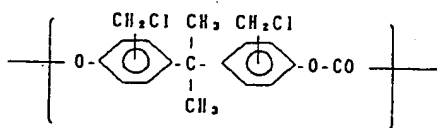
上述したローダニン誘導体を結合させる反応性
置換基を有する高分子としては例えば

下記反復単位



(式中 R₂ は水素原子又はメチル基、m は 0 ~ 3
の整数を示すで表されるアクリルまたはメタク
リル系重合体やこれらの共重合体、

下記反復単位



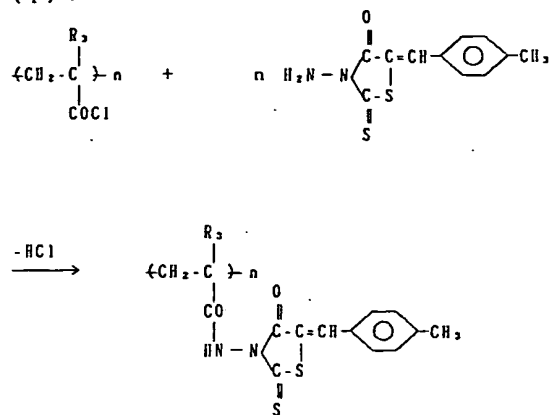
で表されるポリカーボネート樹脂、

さらに、前記スチレン系重合体やポリカーボネート樹脂のように主鎖または側鎖にフェニル環を有した高分子に対して $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ を反応させ、反応性置換基として $-\text{CH}_2\text{Cl}$ を有した高分子が例示される。

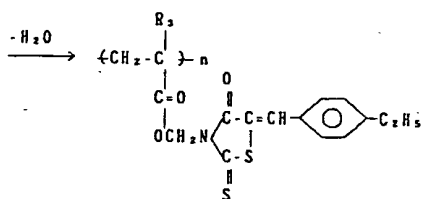
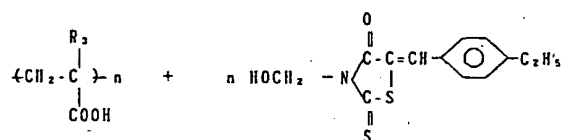
これらの重合体とローダニン誘導体との反応は、例えば下記反応によって達成される。

(以下余白)

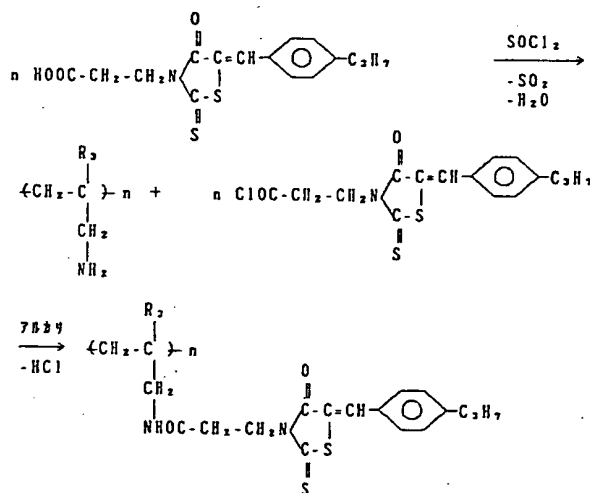
(1)



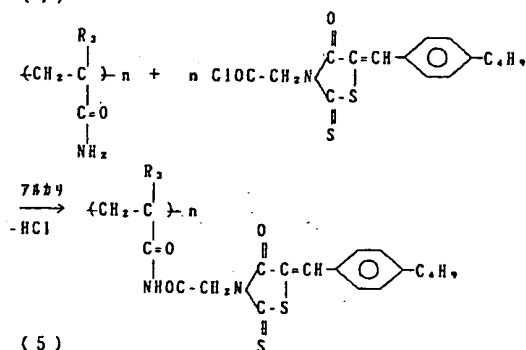
(2)



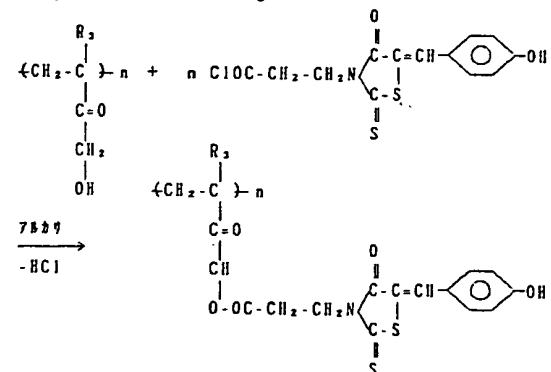
(3)



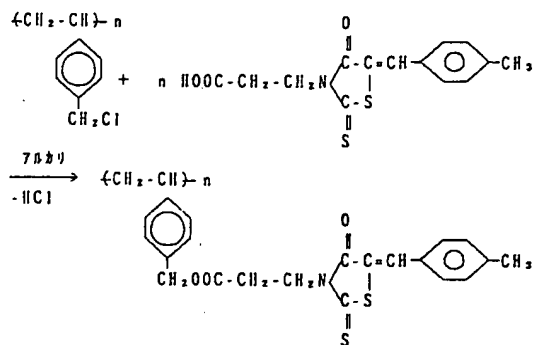
(4)



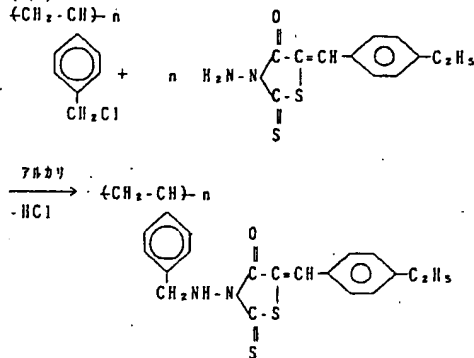
(5)



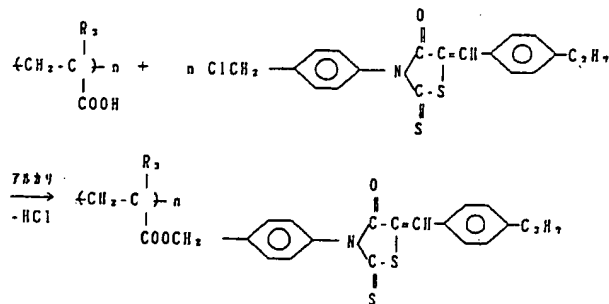
(6)



(7)



(8)



上記具体例中 n は、20、000～200、000の整数を示す。

(発明の効果)

本発明による重合体は、可視光でキャリアを発生するので従来公知のPVC₂等の高分子系の光導電性物質の様に可視光増感の必要性がないためキャリア発生顔料と組み合わせて用いなくてもよく、また必要に応じてヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン誘導体等従来公知の電荷輸送材料と容易に固溶体を形成する。

従って、溶媒に溶解し塗布するだけで分子分散された均一な薄膜が容易に作成できる。

更に、高分子化合物であるので低分子化合物に比べて衛生的害が少ない。

(実施例)

以下に、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。

感光体の作成

実施例 1

(ローダニン誘導体の合成)

3-カルボキシメチル-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニンの合成

3-カルボキシメチルローダニン19.1gと、P-エチルベンズアルデヒド17.7gをDMF中、100℃で反応させた。3時間後、反応溶液を水に加え、得られる沈澱を水洗後、アセトンで再結晶することにより上記化合物を得た(収率87%)。

(ローダニン誘導体を側鎖に担持した電荷発生材料の合成)

ポリクロルメチルスチレン15.2gと3-カルボキシメチル-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニン35gとトリエチルアミン12mlを100mlのジメチルホルムアミドに溶解し、100℃で3時間反応させる。

反応後、溶液をメタノール中に注ぎ生じた沈澱を水洗メタノール洗浄後、THF/メタノールで再沈澱し減圧乾燥することにより、ポリスチレンの側鎖にN-置換-5-(P-エチルベンジリデン)ローダニンを担持した電荷発生材料を得た。

(感光材料の調製)

得られたローダニン誘導体を側鎖に担持した電荷発生材料7重量部、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,2-ジフェニルヒドラゾン3重量部をTHF100重量部に溶解し、アルミシート上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥し、20μmの電子写真感光体を作製した。

実施例 2

(ローダニン誘導体の合成)

3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデン)
ローダニンの合成

上記実施例 1 の 3-カルボキシメチルローダニンに変えて、3-アミノローダニンを用いて前記実施例 1 と同様にして上記化合物を得た (収率 73%)。

(ローダニン誘導体を側鎖に担持した電荷発生材料の合成)

ポリメタクリル酸クロライド 10.5 g と 3-アミノ-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニン 30.7 g を 100 ml のピリジン中 80℃ で 3 時間反応させる。反応後、溶液をメタノール中に注ぎ生じた沈澱を水洗、メタノール洗浄後、THF/メタノールで再沈澱し減圧乾燥することにより、ポリメタクリル酸の側鎖に N-置換-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニンを担持した電荷発生材料を得た。

電荷発生材料を上記化合物とした以外は、実施例 1 と同様にして感光体を作製した。

実施例 3

例 1 と同様にして感光体を作製した。

電子写真感光体の評価

上記電子写真感光体の帯電特性、感光特性を調べるため、静電複写紙試験装置 (川口電機社製、SP-428 型) を用いて、+6.0 kV の条件で 5 秒間コロナ放電を行うことにより、前記各感光体を正に帯電させ、この時の表面電位 V_0 を測定した。次いで、タングステンランプを用いて、感光体表面の照度が 20 lux になるように調整すると共に、タングステンランプにより露光し、上記表面電位 V_0 が 1/2 となるまでの時間を求め、半減露光量 $E'_{1/2}$ を算出した。

各感光体の帯電特性および感光特性の測定結果を表 1 に示す。

表 1

	V_0	$E'_{1/2}$ (lux · sec)
実施例 1	750	5.3
実施例 2	705	6.1
実施例 3	680	5.8

(ローダニン誘導体の合成)

3-(P-クロロメチルフェニル)-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニンの合成

前記実施例 1 の 3-カルボキシメチルローダニンに変えて、3-(P-クロロメチルフェニル) ローダニンを用いて、前記実施例 1 と同様にして上記化合物を得た (収率 70%)。

(ローダニン誘導体を側鎖に担持した電荷発生材料の合成)

ポリメタクリル酸 8.6 g と 3-(P-クロロメチルフェニル)-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニン 41.2 g とトリエチルアミン 12 ml を 100 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、100℃ で 3 時間反応させる。反応後、溶液をメタノール中に注ぎ生じた沈澱を水洗、メタノール洗浄後、THF/メタノールで再沈澱し減圧乾燥することにより、ポリメタクリル酸の側鎖に N-置換-5-(P-エチルベンジリデン) ローダニンを担持した電荷発生材料を得た。

電荷発生材料を上記化合物とした以外は、実施

表 1 からわかるように本発明の電荷発生材料を用いた感光体は帯電性に優れ、半減露光量も小さく、良好な電子写真特性を示した。

特許出願人 三田工業株式会社